تأثیر رنگ‌دانه‌ی ضدخوردگی استرانسیم- آلومینیم پلی‌فسفات بر عمل‌کرد پوشش حفاظتی اپوکسی*

رضا نادری محمودی[۱] ابولفضل درویش[۲] محمد مهدویان احدی[۳]

چکیده

هدف از انجام این تحقیق، بررسی عمل‌کرد استرانسیم- آلومینیم پلی‌فسفات به‌عنوان رنگ‌دانه‌ی ضدخوردگی زیست‌سازگار عاری از روی در ترکیب کامل پوشش حفاظتی پایه اپوکسی بوده است. در این راستا، با استفاده از عوامل حاصل از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، مؤثرترین میزان رنگ‌دانه‌ی ضدخوردگی در مقایسه با فسفات روی تعیین شد. بر اساس نتایج حاصل از آزمون لایه‌برداری، ترکیب‌های برتر به‌دست آوده از EIS، استحکام چسبندگی بالاتری را طی دروه‌ی ۶۰ روزه‌ی غوطه وری ارائه دادند. افزون بر این، آزمون فرورندگی نشان داد که به‌کارگیری درصدهای مناسبی از رنگ‌دانه‌ی استرانسیم- آلومینیم پلی‌فسفات، مانع از افت شدید سختی پوشش‌ها خواهد شد.

واژه‌های کلیدی رنگ‌دانه‌ی ضدخوردگی، بتونه‌ی حفاظتی، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، چسبندگی، سختی

The effect of Strontium-Aluminum Polyphosphate Anticorrosion Pigment on Performance of Protective Epoxy Coating

R. Naderi A. Darvish M. Mahdavian

Abstract

The main purpose of this research is to evaluate the performance of strontium-aluminum polyphosphate as an biocompatible zinc free anticorrosion pigment in formulation of the protective primer based on epoxy resin. Comparing with the zinc phosphate, the most effective content of the modified pigment was determined by the means of electrochemical impedance spectroscopy test. According to the results of pull-off experiment, the superior SAPP incorporated formulations resulted from EIS showed enhanced adhesion strength during the 60-day immersion period. Moreover, indentation test results showed that the effective concentrations of SAPP anticorrosion pigment can stop the decrease of coating hardness during the immersion period.

Key Word Anticorrosion pigment, Protective primer, Electrochemical impedance spectroscopy, Adhesion, Hardness.

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۱/۲/۲۱ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۲/۹/۲۶ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسئول، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران

(۲) دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

(۳) استادیار، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، مؤسسه‌ی پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش

مقدمه

رنگ‌دانه‌های ضدخوردگی، نقش غیرقابل‌انکاری را در عمل‌کرد پوشش حفاظتی ایفا می‌نمایند. این ترکیب‌ها، با ارائه‌ی سازوکارهای مختلف از جمله سدکنندگی، فداشوندگی و فعالیّت الکتروشیمیایی، قادرند تا رفتار پوشش‌های در معرض محیط‌های خورنده را به‌مخصوص زمانی‌که آسیب‌هایی به آن‌ها وارد می‌شود، اصلاح کنند [1-4]. سازوکار بازدارندگی رنگ‌دانه‌های فعّال از لحاظ الکتروشیمیایی، تحت تأثیر فعالیّت‌های شیمیایی و یا الکتروشیمیایی آن‌هاست، به‌طوری‌که وابسته به این نوع فعالیّت‌ها، عمل‌کردشان درون پوشش تعیین می‌شود. از مؤثرترین عوامل مؤثر بر عمل‌کرد این نوع رنگ‌دانه‌ها، میزان حلالیّت آن‌ها در آب است. با ورود آب به پوشش، عوامل بازدارنده‌ی این ترکیب‌ها که بر اثر انحلال جزئی در آب از ترکیب آزاد شده‌اند، خود را به سطح فلز می‌رسانند تا با تأثیرگذاری بر سطح، خوردگی را کنترل کنند [5]. به‌عبارت دیگر، در برخی از مراجع [5-7]، این‌گونه عنوان شده است که اگر رنگ‌دانه‌ی ضدخوردگی فعّال را به‌عنوان مخزن عوامل بازدارنده در نظر بگیریم، حلالیّت هم‌چون مجرایی است برای تخلیه‌ی آن‌ها که عوامل بازدارنده را به‌صورت سینتیکی قابل دسترس قرار می‌دهد. نمونه‌ای از این دسته از رنگ‌دانه‌های ضدخوردگی با عمل‌کرد بازدارندگی قابل توجه، ترکیبات پایه کرومات هستند که به‌علّت سمّی بودن آن‌ها، با وضع قوانین سخت زیست محیطی در بسیاری از کشورها، از دایره‌ی مصرف خارج شده‌اند [5,8-11]. از این رو، پژوهش‌های فراوان و گسترده‌ای در زمینه‌ی یافتن جای‌گزین‌های مناسب و کم‌تر سمّی و البته، با عمل‌کردی قابل رقابت با کرومات‌ها، انجام شده است. در ابتدا، رنگ‌دانه‌ی فسفات روی که میزان سمّی بودن آن بسیار کم‌تر است، مورد توجه واقع شد، به‌گونه‌ای که هم‌اکنون در ترکیب شیمیایی بسیاری از بتونه‌های ضدخوردگی، نقش اصلی را ایفا می‌کند. با این‌حال، گزارش‌های متعدّد نشان می‌دهند که این رنگ‌دانه از لحاظ عمل‌کرد ضدخوردگی، فاصله‌ی بسیاری با ترکیب‌های کرومات دارد و این به حلالیّت ناچیز فسفات روی مربوط می‌شود [12-16]. بنابراین، شیوه‌های متعددی از جمله جای‌گزینی این ترکیب با بازدارنده‌های آلی یا حتی، اصلاح ساختار آن به‌منظور رفع این عیب، پیشنهاد شده است. در رویکرد اصلاح ساختار که مورد نظر نویسندگان این پژوهش بوده است، نسل‌های جدید ترکیب‌های پایه فسفات معرفی شده‌اند [2,17-21]. از طرف دیگر، برخی از مهمترین رنگ‌دانه‌های نسل دوّم و سوّم پایه فسفات به‌دلیل انتشار کاتیون فلزات سنگین نظیر روی، پس از نفوذ الکترولیت به‌درون لایه‌ی پوشش، هنوز هم به‌طور کامل از دیدگاه محیط زیست مطلوب نیستند [22,23]. این مشکل صنایع را بر آن داشته است تا رنگ‌دانه‌های ضدخوردگی پایه فسفات عاری از روی را روانه‌ی بازار نمایند. به‌طور کلّی، هدف اصلی از انجام این کار پژوهشی، ارزیابی عمل‌کرد یکی از این ترکیب‌ها، یعنی استرانسیوم آلومینیم پلی فسفات (SAPP)، در بتونه‌ی حفاظتی اپوکسی به‌خصوص با ترکیب شیمیایی کامل می‌باشد. مرور گزارش‌ها، مقاله‌ها و کتاب‌های مربوطه، نشان‌دهنده‌ی وجود اطلاعات بسیار اندک در این زمینه هستند. در این راستا، پوشش‌هایی با ترکیب شیمیایی حاوی درصدهای مختلفی از رنگ‌دانه‌ی اصلاح شده‌ی پایه فسفات، در معرض آزمون‌های مختلف از جمله طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، تعیین چسبندگی و سختی‌پذیری، قرار گرفتند تا میزان مطلوبِ استرانسیوم آلومینیم پلی فسفات در مقایسه با فسفات روی به‌دست آید.

روش‌های تجربی

مواد. برای ساخت رنگ مایع، از رزین اِپوکسی ساخت

شرکت شِل (Epikote 1001) با مشخصّات ۷۵ درصد جامد، چگالی ۰/۹۸ gr/cm^3 و وزن اکی والان اپوکسی (EEW) در حدود ٤٧۵ استفاده شد. عامل پختِ مورد استفاده، رزین پلی‌آمید محصول شرکت پلی‌رزین (HA 616 X 80) با مشخصّات ۸۰ درصد جامد، چگالی ۰/۹۵gr/cm^3 و عامل معادل هیدروژن حدود ۲٤۰ بود. با توجه به مقادیر EEW مربوط به رزین اپوکسی و معادل هیدروژن مربوط به عامل پخت، نسبت اختلاط تقریباً ۲ به ۱ انتخاب شد. افزون بر رنگ‌دانه‌های ضدخوردگی فسفات روی (ZP) و استرانسیم- آلومینیم پلی فسفات (SAPP) ساخت شرکت SNCZ که مقدار آن‌ها در جدول (۱) آورد شده است، از اجزای دیگر ترکیب شیمیایی پوشش‌ها، می‌توان به رنگ‌دانه‌ی دی اکسید تیتانیم، پودر باریت و تالک به‌عنوان پُرکننده، افزودنی‌ها (شامل عوامل ضدکف، پراکنده کننده، غلظت‌دهنده و تَرکننده) و تینر اپوکسی (مخلوطی از زایلن، متیل اتیل کِتون، بوتیل گِلیکول و نرمال بوتانول)، اشاره کرد. لازم به ذکر است که درصدهای وزنی انتخاب شده برای رنگ‌دانه‌های ضدخوردگی، بر اساس ترکیب شیمیایی راهنما مربوط به شرکت تولید کننده‌ی رنگ‌دانه‌ها بوده‌اند.

نکته‌ی مهم آن است که علی‌رغم به‌کارگیری مقادیر متفاوتی از رنگ‌دانه‌ی ضدخوردگی استرانسیم- آلومینیم پلی‌فسفات در پوشش‌ها، عامل غلظت حجمی پیگمنت PVC در همه‌ی ترکیب‌های شیمیایی ثابت نگه‌داشته شده است. با استفاده از دستگاه لایه‌کِشی مکعبی ساخت شرکت نورتِک (NEURTEK)، پوشش مورد نظر بر روی سطوح فولاد ساده کربنی (Mild Steel) که قبلاً صیقلی شده و با استفاده از اَستن چربی‌گیری شده‌اند، اعمال شد. پس از سپری شدن هفت روز به‌منظور تکمیل فرایند پخت، ضخامت لایه‌ی خشک پوشش‌ها با استفاده از ضخامت‌سنج دیجیتالی Elcometer 456 در محدوده‌ی ۳ ± ۳۳ میکرومتر، اندازه‌گیری شد.

آزمون‌ها. به‌منظور انجام آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، پشت و اطراف نمونه‌ها با استفاده از مخلوط بیزواکس و کولوفونی پوشانده شد، به‌طوری که تنها منطقه‌ای به مساحت ٤ سانتی‌متر مربع، بدون پوشش باقی ماند. سپس، صفحه‌های فلزی آماده شده در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم غوطه‌ور و طی مدّت دو ماه، در معرض آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) قرا گرفتند. این آزمون به‌کمک مجموعه‌ی سه الکترودی شامل الکترود مرجع از نوع Ag/AgCl، الکترود کمکی از جنس پلاتین و الکترود کاری (صفحه‌ی فلزی رنگ شده)، انجام شد. در این آزمون، الکترودهای مذکور به دستگاه اتولَب (Autolab) متصل شدند. برای انجام این آزمون، در پتانسیل مدار آزاد الکترود کاری اغتشاشی با دامنه‌ی ۱۰ میلی‌ولت در محدوده‌ی فرکانسی ۱۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز اعمال شد. طیف‌های حاصل، با استفاده از نرم‌افزار Frequency Response Analyzer (FRA) مدل‌سازی و تحلیل شدند.

آزمون تعیین استحکام چسبندگی، پس از اتصال دالی (dolly) به‌قطر ۲۰ میلی‌متر به‌کمک چسب دو جزئی اپوکسی Araldit™ به سطح پوشش و سپری شدن ۲٤ ساعت برای پخت، با استفاده از دستگاه لایه‌برداری (Pull-off) نوع PosiTest® ساخت شرکت دی‌فِلسکو (DeFelsko) و مطابق با استاندارد ASTM D4541، انجام گرفت. برای این منظور، نمونه‌های آماده شده همانند بخش آزمون‌های الکتروشیمیایی، پس از ۷ و ٦۰ روز غوطه‌وری در الکترولیت کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی، در معرض آزمون لایه‌برداری قرار گرفتند. اندازه‌گیری سختی ویکرز (HV) پوشش‌ها، با استفاده از دستگاه سختی‌سنج Leica نوع VMHT انجام شد. در این راستا، فرورونده نیرویی معادل با ۹۸/۱ میلی‌نیوتن را به‌مدّت زمان ۲۰ ثانیه به سطح پوشش وارد می‌نمود.

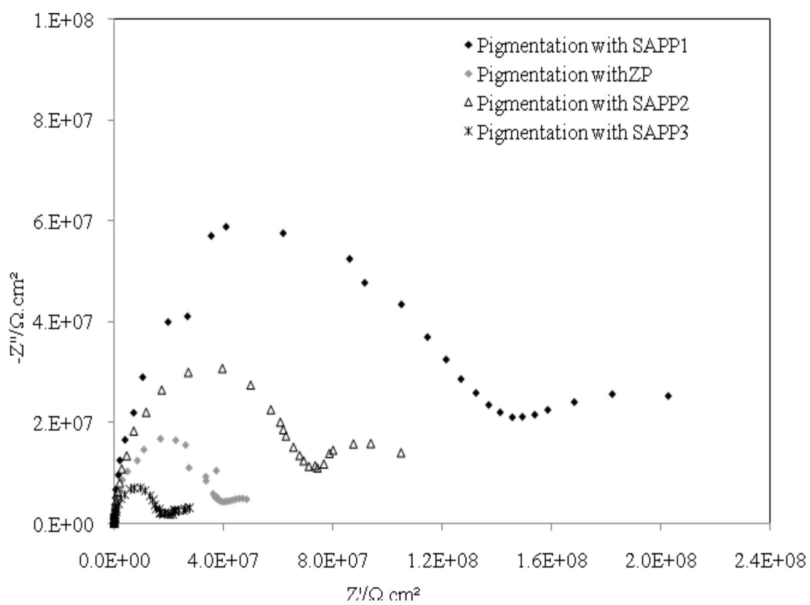
آماده‌سازی نمونه‌ها به‌منظور انجام آزمون سختی‌سنجی، با روشی که برای آزمون‌های الکتروشیمیایی به‌کار رفته بود، یکی بود.

نتایج و بحث

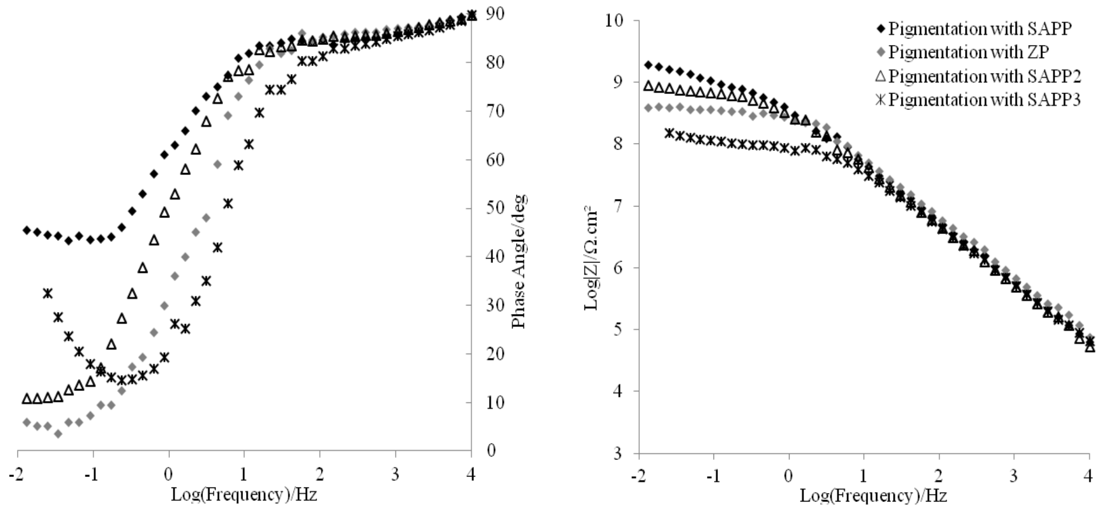
شکل‌های (۱) و (۲)، به‌ترتیب نمودارهای نایکویست (Nyquist) و بُود (Bode) (مربوط به مدول امپدانس و زاویه‌ی فاز نسبت به فرکانس) حاصل از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی را به‌عنوان نمونه با استفاده از ترکیب‌های شیمیایی ارائه شده در جدول (۱)، نشان می‌دهند. به‌منظور استخراج اطلاعات مورد نیاز برای تفسیر رفتار مجموعه‌های مختلف، طیف‌ها می‌باید با استفاده از مدارهای معادل الکتریکی مدل شوند. در نمودارهای مربوط به پوشش با ترکیب‌های شیمیایی مختلف در تمام مدّت غوطه‌وری، دو ثابت زمانی مشاهده می‌شوند. به‌این ترتیب، مدار موجود در شکل (۳) قادر به مدل کردن عمل‌کرد نمونه‌ی فولادی در شرایط مذکور خواهد بود. مدار معادلِ اشاره شده در این شکل، افزون بر سادگی، طیفی را تولید می‌کند که کم‌ترین تفاوت را با طیف حاصل از نتایج آزمایشی دارد. افزون بر این، عناصر موجود در آن به‌خوبی قابل تفسیر هستند.

جدول ۱ درصد وزنی رنگ‌دانه‌ها و پُرکن‌های مورد استفاده در ترکیب‌های شیمیایی مختلف

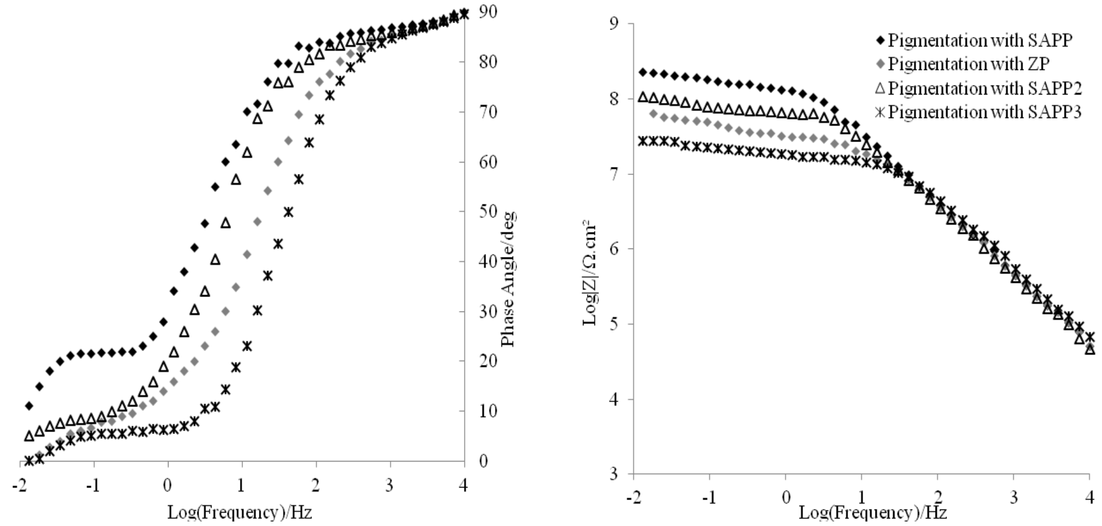
	پوشش حاوی ZP	پوشش حاوی SAPP		
		۱	۲	۳
فسفات روی	۱۰/۹٤	–	–	–
استرانسیم– آلومینیم پلی‌فسفات	–	۱۰/۹٤	۸/۲۰۵	۵/٤۷



شکل ۱ نمونه‌ای از نمودارهای نایکویست حاصل از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بر روی زیرلایه‌های فلزی پوشش داده شده با ترکیب‌های شیمیایی حاوی رنگ‌دانه‌های ضدخوردگی فسفات روی و پلی‌فسفات استرانسیم– آلومینیم (با درصدهای مختلف) پس از ۶۰ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم

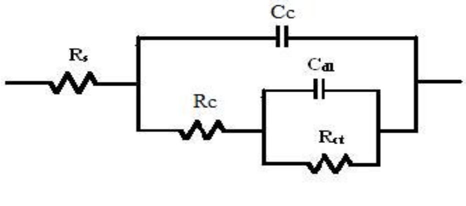


(الف)



(ب)

شکل ۲ نمونه‌ای **از** نمودارهای بُود حاصل از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بر روی زیرلایه‌های فلزی پوشش داده شده با ترکیب‌های شیمیایی حاوی رنگ‌دانه‌های ضدخوردگی فسفات روی و پلی‌فسفات استرانسیم- آلومینیم (با درصدهای مختلف) پس از ۳ روز (الف) و ۶۰ روز (ب) غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم



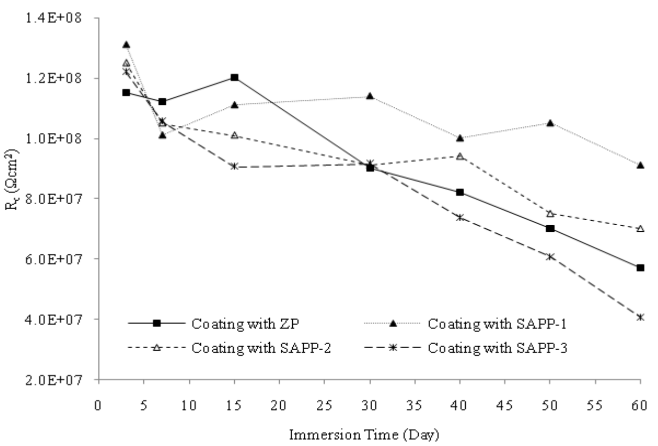
شکل ۳ مدار معادل الکتریکی برای مدل‌سازی رفتار زیرلایه‌ی فلزی پوشش داده شده با ترکیب‌های شیمیایی مختلف در تمام مدّت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم.

چندین شاخص عملکردی مهم را می‌توان با توجه به طیف‌های امپدانس به‌دست آمده، استخراج نمود. با در نظر گرفتن درصد مساوی از رنگدانه‌های ضدخوردگی و همان‌گونه که در طیف‌ها به‌طور محسوسی قابل مشاهده است، ترکیب حاوی رنگ دانه‌ی اصلاح شده‌ی پایه فسفات، عملکرد مؤثرتری را ارائه نموده است. به‌عبارت دیگر، با توجه به مقادیر امپدانس در فرکانس‌های پایین یا مدول کلّی امپدانس به‌عنوان یکی از شاخص‌های اصلی عملکرد مجموعه‌های پوشش‌دار، می‌توان دریافت که افزودن رنگدانه‌ی ضدخوردگی استرانسیم- آلومینیم پلی فسفات به بتونه‌ی حفاظتی پایه اپوکسی در مقایسه با رنگدانه‌ی فسفات روی معمولی به‌ازای یک درصد مساوی، باعث بهبود خواص ضدخوردگی شده است. پایش رفتار نمونه‌ها با ترکیب‌های شیمیایی مختلف طی ۶۰ روز غوطه‌وری، ثبات این عملکرد برتر را اثبات کرد. با توجه به ارائه‌ی این نوع رفتار توسط ترکیب‌های شیمیایی با مقادیر مساوی از رنگدانه‌ی بازدارنده، رویکرد دیگری که در این تحقیق مورد نظر قرار گرفت، ساخت پوشش بر اساس ترکیب‌هایی بود که از میزان رنگدانه‌ی ضدخوردگی (SAPP) کم‌تری برخوردارند. با رجوع به طیف‌های امپدانس مربوط به ترکیب‌های ۲ و ۳ حاوی رنگدانه‌ی اصلاح شده، در می‌یابیم که با کاهش مقدار رنگدانه‌ی اصلاح شده به‌میزان سه چهارم، ترکیب شماره‌ی ۲ عملکرد حفاظتی بهتری نسبت به پوشش حاوی رنگدانه‌ی فسفات روی دارد. با این‌حال، وقتی که میزان رنگدانه‌ی استرانسیوم آلومینیم پلی فسفات SAPP به نصف کاهش می‌یابد (ترکیب ۳)، عملکرد نسبت به ترکیب حاوی فسفات روی ZP ضعیف‌تر است. به‌عبارت دیگر، این میزان رنگدانه برای ایجاد حفاظت موثر کفایت نمی‌کند. با توجه به نتایج آزمون ICP-OES که در مقاله‌ی قبلی به آن اشاره شده است [24]، رنگدانه‌ی استرانسیوم آلومینیم پلی فسفات SAPP با انتشار عوامل بازدارنده‌ی بیش‌تر، یعنی کاتیون استرانسیم و آنیون فسفات و حتی پلی‌فسفات که هنگام تماس با آب به‌درون لایه‌ی پوشش نفوذ کرده است، شانس تشکیل لایه‌ی محافظ در فصل مشترک پوشش/زمینه را افزایش می‌دهد. واضح است که شروع و گسترش واکنش خوردگی در سطح فلز باعث افت مقاومت مجموعه‌ی پوشش اعمال شده خواهد شد. بنابراین، این لایه‌ی محافظ که در حقیقت باعث اخلال در انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی خوردگی در سطح می‌شود، نزول مقاومت مجموعه‌ی پوشش را به‌تأخیر می‌اندازد. از طرف دیگر، یون‌ها محصول اصلی واکنش‌های الکتروشیمیایی هستند. نفوذ یون‌ها به‌درون لایه‌ی پوشش، باعث افت مقاومت الکترولیتی (یونی) می‌شود. یون‌ها به دو روش قادرند تا وارد لایه‌ی پوشش شوند: یا از طریق الکترولیتی که در آن غوطه‌ور شده‌اند و یا از طریق فصل مشترک در نتیجه‌ی واکنش‌های الکتروشیمیایی [25]. رسوب چنین لایه‌ی محافظی در فصل مشترک که در انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی مانع بزرگی ایجاد می‌کند، نفوذ یون‌ها از طرف فصل مشترک به‌درون پوشش را با اشکال همراه می‌کند. بنابراین، نتیجه‌ی این پدیده را می‌توان به‌وضوح در نمودارهای طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مربوط به پوشش‌های حاوی رنگدانه‌های ضدخوردگی استرانسیم- آلومینیم پلی‌فسفات مشاهده کرد (ترکیب‌های ۱ و ۲). امّا در مورد ترکیب ۳ هم می‌توان حدس زد که میزان کم‌تر رنگدانه‌ی ضدخوردگی اصلاح شده، باعث کاهش انتشار عوامل بازدارنده می‌شود و بنابراین، شانس رسوب لایه‌ی محافظ در فصل مشترک کم خواهد شد.

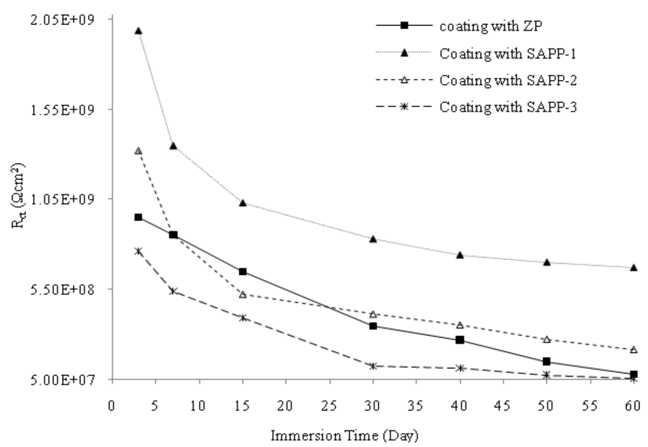
با توجه نتایج ارائه شده در شکل (٤)، مقاومت پوشش‌ها با ترکیب‌های مختلف دست‌خوش تغییرات بسیاری است، به‌این معنا که گاهی به‌دلیل نفوذ آب و یون‌ها به‌درون لایه، تشکیل حفره‌های جدید یا بزرگ‌تر شدن اندازه‌ی حفره‌های قبلی روندی کاهشی را دنبال می‌نماید و گاهی هم مقاومت حفاظتی پوشش‌های برخوردار از رنگدانه‌های ضدخوردگی پایه فسفات افزایش می‌یابد. در واقع، در اثر تجمّع محصولات واکنش‌های انجام شده در حضور ذرات رنگدانه، ممکن است بخشی از حفره‌های موجود در لایه‌ی پوشش مسدود شوند. نمودارهای موجود

به‌وضوح حاکی از تأثیرگذاری نوع و میزان استفاده از رنگ‌دانه بر عمل‌کرد حفاظتی پوشش‌ها می‌باشد. هر چه میزان ترکیب ضدخوردگی کم‌تر باشد، با نفوذ آب به‌درون پوشش و به‌دنبال آن، تماس با ذرات رنگدانه، عوامل بازدارنده‌ی کم‌تری در محیط منتشر می‌شوند و این با کاهش شانس تشکیل لایه‌ای محافظ بر روی سطح همراه است. افزون بر این، عوامل مذکور برای دستیابی به فصل مشترک، مجبور خواهند بود تا از فیلم با لایه‌ای ضخیم‌تر عبور کنند. مقاومت انتقال نیرو نیز ممکن است تحت تأثیر میزان رنگدانه‌ی ضدخوردگی، رفتارهای متفاوتی را بروز دهد (شکل (۵)). با بالا رفتن سهم رنگ‌دانه‌ی ضدخوردگی در پوشش، احتمال انتشار عوامل بازدارنده و در پی آن، تشکیل لایه‌ی محافظ بر روی سطح افزایش می‌یابد. به‌این ترتیب، با کاهش مساحت مناطق فعّال واقع بر سطح، واکنش‌های الکتروشیمیایی محدود می‌شوند و شانس جدایش پیوند بین پوشش و سطحِ زمینه کاهش می‌یابد و در نتیجه، بر مقادیر مقاومت انتقال نیرو افزوده می‌شود. بنابراین، بالاتر بودن مقاومت انتقال نیرو در ترکیب‌های SAPP1 و SAPP2 را می‌توان ناشی از بیش‌تر بودن مقاومت پوشش و رسوب لایه‌ای محافظ بر روی سطح دانست. هر چه پوشش مقاومت بالاتری داشته باشد، ممانعت بیش‌تری برای ورود عوامل مهاجم نظیر Cl^- به‌عمل می‌آورد. از طرف دیگر، با تشکیل لایه‌ای بر روی سطح که تقویت لایه‌ی اکسیدی را نیز از با فرایند پُرکردن حفره (pore plugging) به‌همراه دارد، واکنش‌های الکتروشیمیایی دچار اخلال می‌شوند و سطح مناطق فعّال کاهش می‌یابد و احتمال جدایش پوشش از روی سطح کم می‌شود. با این‌حال، به‌نظر می‌رسد که سازوکار تقویت فصل مشترک در مورد ترکیب SAPP3 از طریق رسوب ترکیب‌های نامحلول دیگر، کارایی لازم را ندارد و جذب آب بیش‌تر پوشش بر آن غلبه می‌کند، به‌این‌صورت که آب بیش‌تر، فرایند جدا شدن پوشش را از سطح زمینه تسهیل می‌کند. به‌عبارت دیگر، در این ترکیب به‌دلیل کاهش بیش از حد میزان رنگ‌دانه‌ی استرانسیم- آلومینیم پلی‌فسفات، احتمالاً عوامل بازدارنده‌ی بسیار کم‌تری در محیط منتشر می‌شوند و شانس تشکیل لایه‌ی محافظ در فصل مشترک کم می‌شود. باید به این نکته‌ی بسیار مهم اشاره نمود که تأثیر منفی حلالیّت نسبتاً بالاتر رنگ‌دانه‌ی SAPP بر مقاومت پوشش به‌خصوص در ابتدای زمان غوطه‌وری، به‌وضوح نمایان است. به‌عبارت دیگر، در مورد پوشش‌های حاوی رنگ‌دانه‌ی ضدخوردگی استرانسیم- آلومینیم پلی‌فسفات، افت ناگهانی عامل مقاومت پوشش و به‌تبع آن، کاهش شدید عامل مقاومت انتقال نیرو در ۱۰ روز اوّل غوطه‌وری، بیان‌گر این نکته‌ی مهم است. پس از نفوذ آب به درون پوشش، انحلال این رنگ‌دانه باعث می‌شود تا بخشی از فضای اشغال شده توسط ذرات رنگ‌دانه‌ی پراکنده شده در زمینه، جای خود را به حفراتی پر از آب بدهد. شکل (٦)، چگونگی تغییرات استحکام چسبندگی مجموعه‌های مختلف پوششی به سطح فولاد را بر حسب زمان غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم نشان می‌دهد. اگر چه تمام مجموعه‌های پوششی روندی نزولی را دنبال می‌کنند، امّا نسبت تغییرات متفاوت است. واضح است که حضور رنگ‌دانه ممکن است به ایجاد شرایط موئینگی و افزایش تنش درونی در پوشش منجر شود. از طرف دیگر، تشکیل رسوب‌ها بر روی سطح زمینه، مسدود شدن حفره‌های موجود در پوشش در نتیجه‌ی تجمّع محصولات واکنش‌های انجام شده در حضور ذرات رنگ‌دانه، و افزایش میزان شبکه‌ای شدن لایه [26]، از جمله مزیت‌های افزودن رنگ‌دانه به ترکیب به‌شمار می‌روند. با توجه به این مزیت‌ها، به‌نظر می‌رسد که تا مدّت یک هفته غوطه‌وری، مزیت‌های حضور رنگ‌دانه‌ی فسفات روی به نبود آن (حضور رنگ‌دانه‌ی اصلاح شده) برتری دارد، این در حالی است که مقادیر استحکام چسبندگی پس از ٦۰ روز غوطه‌وری، عکس این مطلب را نشان می‌دهد. در میان مجموعه‌های مختلف پوششی، بهترین عمل‌کرد در مجموع متعلق به ترکیب‌های SAPP1 و SAPP2 می‌باشد. ترکیب اصلاح شده‌ی پایه پلی‌فسفات، با تشکیل رسوبی محافظ بر روی سطح،

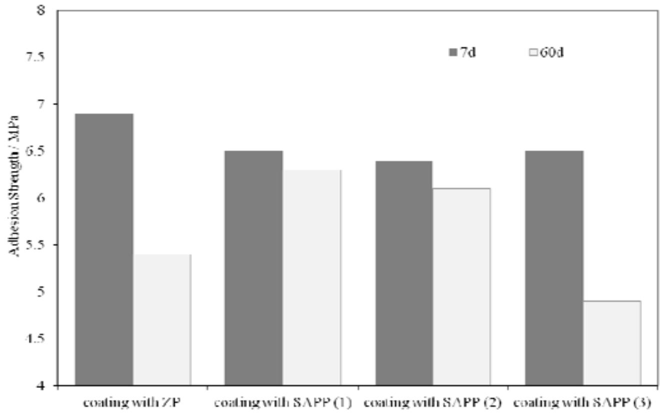
مطلوب‌ترین حفاظت را برای نمونه‌ی فولادی به‌وجود آورده است. ایجاد محدودیّت برای انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی در فصل مشترک و بهبود خواص چسبندگی پوشش به سطح زمینه را می‌توان جزو مزیت‌های این لایه‌ی رسوب به‌حساب آورد. اختلاف قابل ملاحظه در میزان چسبندگی این پوشش‌ها نسبت به ترکیب‌های حاوی ZP و SAPP3 پس از ۶۰ روز غوطه‌وری افزون بر کاهش ناچیز استحکام چسبندگی این پوشش‌ها پس از حدود دو ماه، گواهی بر درستی این مطلب می‌باشند. اگر چه ترکیب‌های حاوی SAPP نسبت به ZP به‌دلیل برخورداری از حلالیّت بالا، پایین‌ترین جایگاه را پس از هفت روز غوطه‌وری به خود اختصاص داده‌اند، امّا خاصیّت تشکیل لایه و مسدود شدن حفره‌های موجود در پوشش با ترکیب‌های ۱ و ۲، زوال چسبندگی را در طولانی مدّت کنترل کرده است، در حالی‌که عدم رسوب کردن لایه بر روی سطح در حضور ZP، افت چسبندگی پوشش حاوی این رنگ‌دانه را پس از ۶۰ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم به‌مقادیری پایین‌تر از ترکیب‌های SAPP1 و SAPP2 باعث شده است. افزون بر این، نتایج حاصل از آزمون لایه‌برداری نشان داد که کاهش بیش از اندازه‌ی مقدار رنگ‌دانه‌ی اصلاح شده، اثر نامطلوبی بر چسبندگی آن به سطح زمینه دارد.



شکل ٤ تغییرات عامل مقاومت پوشش مربوط به مجموعه‌های پوششی با ترکیب‌های مختلف طی دو ماه غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم.



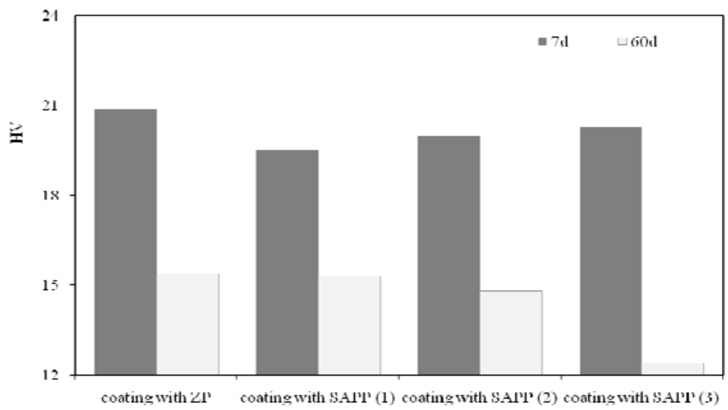
شکل ۵ تغییرات عامل مقاومت انتقال نیرو مربوط به مجموعه‌های پوششی با ترکیب‌های مختلف طی دو ماه غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم.



شکل ٦ استحکام چسبندگی پوششی مجموعه‌های مختلف پوششی به سطح فولادی طی دوره‌ی ٦٠ روزه‌ی غوطه‌وری ٦٠ در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم.

نتایج آزمون فروروندگی مربوط بـه مجموعـه‌هـای پوششی پایه اپوکسی/پلی‌آمید حـاوی دو رنـگ‌دانـه‌ی ضدخوردگی با ترکیب‌های مختلف پس از ۷ و ٦٠ روز غوطـه‌وری در محلـول ۳/۵ درصـد کلریـد سـدیم، در شکل (۷) نمایش داده شده است. با توجـه بـه مقـادیر مقایسه‌ای سختی مجموعه‌های مختلف پوششی طی دو ماه غوطه‌وری در الکترولیت، نتایج قابل ملاحظـه‌ای را می‌توان استخراج کرد. به‌عبارت دیگر، تغییرات پـس از ٦٠ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سـدیم جالب توجه است. بر این اساس، بیش‌ترین افت سختی در مورد پوشش حاوی استرانسیم– آلومینیم پلی‌فسفات با ترکیب ۳ مشاهده شد، در صـورتی‌کـه پوشـش‌هـای حـاوی ZP و SAPP (ترکیـب ۱) بـالاترین سـختی را داشتند.

بیان این نکته ضروری است که بـر اسـاس نتـایج آزمون‌های الکتروشیمیایی، افـزودن رنـگ‌دانـه‌ی نسـل جدید پایه فسفات به‌مقدار طرّاحی شـده در ترکیـب ۱، نقش قابل توجهی را در بهبود خواص حفاظتی پوشش ایفا کرده است. نفوذ آب به لایـه‌ی پوشـش، بـه‌عنـوان یکی از اصلی‌ترین علّتهای افت سختی پوشش‌هـا پـس از ٦٠ روز غوطـه‌وری بـه‌شـمار مـی‌رود. از جملـه پیامدهای حضور آب در پوشش، تـورّم و بـازتر شـدن ساختار آن می‌باشد. به‌منظور تفسیر تغییرات ایجاد شده در سختی، می‌توان به نتایج آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیز استناد کرد. مطابق با داده‌های **طیف** سنجی امپـدانس الکتروشـیمیایی EIS، پوشـش حـاوی فســفات روی پــس از حــدود ۷ روز غوطــه‌وری، بیش‌ترین مقاومت را داشته است، در حالی‌که کم‌تـرین مقاومت به پوشش با ترکیب SAPP1 اختصاص یافت. حلالیّت بالای رنگ‌دانه‌ی اصـلاح شـده و مهیّـا شـدن شرایط برای نفوذ بیش‌تر آب، احتمالاً دلیل ایـن مسـئله در ابتـدای غوطــه‌وری بــه‌شــمار مــی‌رود. در مــورد پوشش‌های حاوی رنگ‌دانه‌ی نسل جدید نیـز بـه ایـن موضوع مـی‌تـوان اشـاره کـرد. ترکیـب ۱ کـه حـاوی بیش‌ترین مقدار از این نوع رنگ‌دانه مـی‌باشـد، طبیعتـاً می‌باید از بیش‌ترین افت مقاومت نیز برخـوردار باشـد، امّـا ایـن رونـد پس از غوطـه‌وری طـولانی مـدّت تـا حدودی تغییر کرده اسـت. انحـلال بـیش‌تـر SAPP و رهاسـازی گسـترده‌تـر عامـل‌هـای بازدارنـده، احتمـال مسدود شدن حفره‌های موجود در پوشش در نتیجـه‌ی تجمّع محصولات واکنش‌های انجـام شـده در حضـور ذرات رنگ‌دانه و تقویت فصل مشترک از طریق رسوب کردن لایه‌ی محافظ در این مکان را افزایش داد. رونـد تغییرات مقاومت پوشش و مقاومت انتقال نیرو نیز ایـن فرضیّه را تقویت مـی‌کننـد. بـه‌عبـارت دیگـر، عوامـل فوق‌الذکر از افت بیش‌تـر سـختی پوشـش در ترکیـب SAPP2 و به‌خصوص SAPP1، جلوگیری می‌کنند، در حالی‌که ترکیب SAPP3 به‌دلیل وجود مقدار ناکـافی از رنگ‌دانه‌ی اصلاح شده از این ویژگی بی‌بهـره اسـت و پس از دو ماه، کم‌ترین سختی را نشان داد.



شکل ۷ مقادیر سختی ویکرز مجموعه‌های مختلف پوششی اعمال شده بر روی سطوح فولادی پس از ۷ و ۶۰ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم.

نتیجه‌گیری

در این طرح پژوهشی، سعی شده است تا موثرترین میزان رنگ‌دانه‌ی SAPP در ترکیب بتونه‌ی اپوکسی در مقایسه با رنگ‌دانه‌ی رایج فسفات روی از دیدگاه خواص ضدخوردگی، استحکام چسبندگی، انعطاف‌پذیری و سختی به‌دست آید. آزمون‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی EIS به‌مدّت ۶۰ روز غوطه‌وری نمونه‌ها، برتری عمل‌کرد رنگ‌دانه‌ی نسل جدید را نسبت به ZP با درصد یکسان آشکار ساخت. این برتری، حتّی با کاهش میزان رنگ‌دانه‌ی SAPP تا سه‌چهارم (ترکیب ۲) نیز ادامه داشت، امّا نصف شدن مقدار SAPP در ترکیب باعث افت مقاومت پوشش شد. ارزیابی استحکام چسبندگی ترکیب‌های مختلف حاکی از آن بود که با وجود داشتن روندی نزولی در همه‌ی مجموعه‌های پوششی، بهترین عمل‌کرد در مجموع، متعلّق به SAPP1 و SAPP2 بود. کاهش بیش از اندازه‌ی میزان رنگ‌دانه‌ی اصلاح شده در ترکیب ۳ نیز اثر نامطلوب خود را در استحکام چسبندگی نشان داد. در نهایت، آزمون فرورفتگی نیز نشان داد که پس از غوطه‌وری دو ماهه، رهاسازی گسترده‌تر عوامل بازدارنده و در نتیجه‌ی آن، مسدود شدن حفره‌های موجود در پوشش و نیز تقویّت فصل مشترک، مانع از افت شدید سختی پوشش‌های با ترکیب‌های SAPP1 و SAPP2 شدند. مجموعه‌ی پوششی SAPP3 نیز کم‌ترین مقدار سختی را در مقایسه با ترکیب‌های دیگر داشت.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از صندوق حمایت از پژوهش‌گران و فناوران کشور و معاونت علمی و فناوری ریاست جمهوری بابت حمایت مالی از این طرح پژوهشی با شماره‌ی ۸۹۰۰۰۳۹۵، قدردانی می‌نمایند.

مراجع

1. Forsgsen, A., "Corrosion Control through Organic Coatings", CRC Press, (2006).
2. Buxbaum, G. and Pfaff, G., "Industrial Inorganic Pigments", Wiley-VCH, (2005).
3. Ahmed, N. and Tawfik, H.,"Corrosion studies on tailored Zn·Co aluminate/kaolin core–shell pigments in alkyd based paints", Progress in Organic Coatings, Vol. 73, pp. 76–87, (2012).

4. Nikravesh, B., Ramezanzadeh, B. and Sarabi, A., "Evaluation of the corrosion resistance of an epoxy-polyamide coating containing different ratios of micaceous iron oxide/Al pigments", Corrosion Science, Vol. 53, pp. 1592–1603, (2011).
5. Sinko, J., "Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings", Progress in Organic Coatings, Vol. 42, pp. 267-282, (2001).
6. Hare, C. and Kurnas, J., "Reduced PVC and the design of metal primers", *Journal of Coatings Technology,* Vol. 72, pp. 21-27, (2000).
7. Eickoff, A., "Corrosion inhibitive pigments and how they function", *Journal of Pitture e Vernici,* Vol. 12, pp. 39-48, (1998).
8. Deya, M. and Romagnoli, R., "A new pigment for smart anticorrosive coatings", *Journal of Coatings Technology,* Vol. 4, pp. 167, (2007).
9. Sangaj, N., "Permeability of polymers in protective organic coatings", Progress in Organic Coatings, Vol. 50, pp. 28-39, (2004).
10. Hernandez, M., "Effect of an inhibitive pigment zinc-aluminum-phosphate (ZAP) on the corrosion mechanisms of steel in waterborne coatings", Progress in Organic Coatings, Vol. 56, pp. 199-206, (2006).
11. Challener, C., "Corrosion prevention in paints and coatings", *Journal of Coatings Technology,* Vol. 2, pp. 42-47, (2005).
12. Bastos, A., Ferreira, M. and Simoes, A., "Corrosion inhibition by chromate and phosphate extracts for iron substrates studied by EIS and SVET", Corrosion Science, Vol. 48, pp. 1500-1512, (2006).
13. Sakhri, A., Perrin, F. and Aragon, E., "Chlorinated rubber paints for corrosion prevention of mild steel: A comparison between zinc phosphate and polyaniline pigments", Corrosion Science, Vol. 52, pp. 901-909 (2010).
14. Mahdavian, M. and Attar, M., "Investigation on zinc phosphate effectiveness at different pigment volume concentrations via electrochemical impedance spectroscopy', Electrochimica Acta, Vol. 50, pp. 4645-4548, (2005).
15. Seth, A. and van Ooij, W., "Novel, one-step, chromate-free coatings containing anticorrosion pigments for metals-overview and mechanistic study", Progress in Organic Coatings, Vol. 58, pp. 136-145 (2007).
16. de Lima-Neto, P. and de Araujo, A., "Study of the anticorrosive behaviour of epoxy binders containing nontoxic inorganic corrosion inhibitor pigments", Progress in Organic Coatings, Vol. 62, pp. 344-350, (2008).
17. Mahdavian, M. and Naderi, R., "Corrosion inhibition of mild steel in sodium chloride solution by some zinc complexes", Corrosion Science, Vol. 53, pp. 1194–1200, (2011).

18. Qing, L. and Yue, H., "Synthesis of aluminum tri-polyphosphate anticorrosion pigment from bauxite tailings", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 22, pp. 483-488, (2012).
19. Naderi, R. and Attar, M., "Application of the electrochemical noise method to evaluate the effectiveness of modification of zinc phosphate anticorrosion pigment", Corrosion Science, Vol. 51, pp. 1671-1674, (2009).
20. Kalenda, P., Kalendova, A. and Vesely, D., "Properties of anticorrosion pigments depending on their chemical composition and PVC value", Pigments and resins Technology, Vol. 35, pp. 188-199, (2006).
21. Kalendova, A. and Vesely, D., "Anticorrosive spinel-type pigments of the mixed metal oxides compared to metal polyphosphates", Anticorrosion Methods and Materials, Vol. 51, pp. 6-17, (2004).
22. Park, J., "Anticorrosive behavior of hydroxyapatite as an environmentally friendly pigment", Corrosion Science, Vol. 44, pp. 1087-1095, (2002).
23. El-Hamid, D., "The anticorrosive performance of zinc-free non-toxic pigment for paints", Materials Chemistry and Physics, Vol. 127, pp. 353-357, (2011).
24. Naderi, R., Darvish, A. and Mahdavian, M., "Electrochemical examining behavior of epoxy coating incorporating zinc-free phosphate-based anticorrosion pigment", Progress in Organic Coatings, Vol. 76, pp. 302-306, (2013).
25. Naderi, R. and Attar, M., "EIS examination of mill scale on mild steel with polyester–epoxy powder coating", Progress in Organic Coatings, Vol. 50, pp. 162-165 (2004).
26. Perera, D., "Effect of pigmentation on organic coating characteristics", Progress in Organic Coatings, Vol. 50, pp. 247-262, (2004).